Lane Medical Library
STANFORD UNIVERSITY LIBRARY
1928

Die Isothermen der relativen inneren Reibung und der spez. Leitfähigkeit in ihrer Bedeutung für die Hydratation gelöster Ionen.

Giessen.

Thilo Nicolai

Die Isothermen der relativen inneren Reibung und der spez. Leitfähigkeit in ihrer Bedeutung für die Hydratation gelöster Ionen.

Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

bei der Philosophischen Fakultät
der Hessischen Ludwigs-Universität
zu Gießen

eingereicht von

Thilo Ludwig Nicolai
geboren in Sellnrod, Hessen.

Gießen 1928

Genehmigt durch den Prüfungsausschuß

am 16. Februar 1928.

Berichterstatter: Dr. Dede.
Dr. Elbs.

Meinen lieben Eltern in
Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40154005_0188

Nach der klassischen Dissoziationstheorie von Arrhenius ist das Lösungsmittel lediglich der Raum, in dem die Ionen sich bewegen, ohne daß es selbst mit diesen Ionen in nähere Beziehungen tritt. Außerdem sieht die klassische Theorie von einer gegenseitigen Beeinflußung der Ionen ab. Das mag für sehr verdünnte Lösungen, in denen die Ionen relativ weit von einander entfernt sind, zutreffen. In konzentrierten Lösungen werden die Ionen, die ja Zentren elektrischer Kraftfelder sind, eine den Gesetzen der Elektrostatik folgende Wechselwirkung aufeinander ausüben.[1]) Aber auch das Lösungsmittel bleibt bei dem Lösungsvorgange nicht unbeteiligt.

Nach Fajans kann man sich die Auflösung eines Salzes so vorstellen, daß das Lösungsmittel von den äußeren Ionen eines Kristallgitters angezogen wird. Dabei werden die Bindungen dieser äußeren Ionen mit den nächsten inneren geschwächt. Ist diese Schwächung so groß, daß die Gitterenergie überwunden wird, so tritt Lösung ein, im anderen Falle bleibt der Körper ungelöst. Wenn dieses Bild auch nicht in allen Teilen zutrifft, die Verhältnisse entschieden verwickelter sind, so ist der Grundgedanke wohl als richtig anzuerkennen. Daß die Ionen, die sich dann in der Lösung befinden, mehr oder weniger solvatisiert oder, wenn wir beim Wasser bleiben, hydratisiert sind, wissen wir aus zahlreichen Tatsachen, die hier nicht nochmals aufgezählt zu werden brauchen.[2])

Doch nicht nur die Ionen erfahren durch Hydratation — auf deren Charakter wir später noch zurückkommen — eine wesentliche Veränderung, auch das Lösungsmittel selbst, insbesondere das Wasser, unterliegt einer Aenderung seines molekularen Zustandes.

Aus verschiedenen Eigenschaften (Siedepunkt, Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung, anomale Ausdehnung) des reinen Wassers müssen wir schließen, daß das flüssige Wasser namentlich bei niedrigen Temperaturen nicht der Formel H_2O entspricht, sondern mehr oder weniger hoch polymerisiert ist.

Nach Tammann[13]) ist von diesen polymeren Molekülarten die Molekülart I besonders dadurch ausgezeichnet, daß in dieser Form das Wasser einen größeren Raum einnimmt als in den anderen. Diese Molekülart I ist es auch, die das Gitter des gewöhnlichen Eises, der Eisart I, aufbaut. Bei 0° dürfen wir annehmen, daß etwa 22% des Wassers aus der Molekülart I bestehen. Auch der Dampf dürfte in der Nähe des Siedepunktes zu höheren Molekülen polymerisiert sein; denn sein Verhalten weicht von den Forderungen der van der Waals'schen Gleichung ab. Diese Abweichung erklärt Nernst[9]) durch das Vorhandensein von $(H_2O)_2$ Molekeln. Nach Tammann besteht im Wasser ein Gleichgewicht zwischen den polymeren Molekeln, die sich durch Druck oder Temperaturerhöhung depolymerisieren. Auf Grund seiner Arbeiten nehmen wir an, daß die

Molekülart I der Formel $(H_2O)_6$ entspricht, eine Formel, die sehr viel Wahrscheinliches an sich hat.

Wirkönnen nun annehmen, daß durch die Auflösung eines Salzes eine Erhöhung des Binnendruckes eintritt, und daß durch diesen Binnendruck, der ja in der Wirkung einem äußeren Drucke gleicht, die polymeren Wassermoleküle bis zum $(H_2O)_2$-Molekül aufgespalten werden. Aber andererseits kann auch durch das Feld der gelösten Ionen und durch die Molekularattraktion die Wirkung eintreten, daß sich das Wasser bis zum H_2O-Molekül depolymerisiert. Daß tatsächlich eine Aufspaltung erfolgt, sehen wir an dem Verlauf der Volum-Temperaturkurven, deren Anomalie mit steigendem Salzgehalt immer mehr verschwindet.

Ueber die Beziehung zwischen den gelösten Ionen und dem Lösungsmittel Aufschluß zu geben, vermag unter anderem Leitfähigkeit und innere Reibung, die ja in einem gewissen Zusammenhang zueinander stehen; denn die Leitfähigkeit wird bedingt: 1. durch die Anzahl der in der Raumeinheit vorhandenen Ionen und 2. durch deren Beweglichkeit. Die Beweglichkeit wird um so kleiner sein, je größer die Hydrathülle ist. Zu erwähnen ist hier die schöne Arbeit von Max Wien,[10]) der Leitfähigkeitsmessungen im starken elektrischen Felde vorgenommen hat.

Die relative innere Reibung ist nur bei Lösungen möglich; ihre Werte sind bezogen auf das Lösungsmittel bei einer festen Temperatur, bei unseren Versuchen ist sie auf die innere Reibung des Wassers bei der gleichen Temperatur bezogen. Die hohe Abnahme der inneren Reibung des Wassers mit der Temperatur ist bedingt durch die Abnahme des Polymerisationsgrades. Kleinere Moleküle haben eine kleinere innere Reibung als größere, wie durch die Arbeit von Staudinger an hochpolymeren Stoffen festgestellt worden ist.

Die Isothermen der relativen inneren Reibung einer Lösung können entweder so liegen, daß bei niederer Temperatur die innere Reibung größer ist als bei höherer Temperatur oder umgekehrt. Die Lage der Isothermen ist von folgenden Faktoren abhängig. Sie ist gegeben durch die Formel:

$$\rho = \frac{\eta_l}{\eta_{l0}},$$

in der η_l die innere Reibung der Lösung, η_{l0} die des Lösungsmittels bei der gleichen Temperatur bedeuten. Sowohl η_l wie η_{l0} nehmen mit steigender Temperatur ab. Nimmt η_l schneller ab als η_{l0}, so liegt die Isotherme bei der tiefen Temperatur über der bei höherer Temperatur. Nimmt η_{l0} schneller ab, so tritt das Umgekehrte ein.

Wie kommen nun diese beiden Fälle zustande? Die sehr große Temperaturempfindlichkeit der inneren Reibung des reinen Wassers ist durch dessen Depolymerisation mit steigender Temperatur bedingt. Durch die Auflösung des gelösten Salzes ist in konzentrierteren Lösungen die Molekülart I stark zurückgedrängt, beziehungsweise nahezu verschwunden. Infolgedessen müßte die innere Reibung der Lösung mit steigender Temperatur viel weniger abnehmen als die des Wassers. Nun aber sind die Ionen ihrerseits

von einer Hydrathülle umgeben, die, wie schon anfangs erwähnt, die Reibung wesentlich erhöhen. Auch die Hydrathülle wird durch die Temperaturerhöhung verkleinert. Dadurch wird auch die Reibung der gelösten Ionen mit steigender Temperatur herabgesetzt. Sind die Ionen stark hydratisiert, und das werden sie sein, wenn sie ein starkes Feld darstellen, und nimmt weiter diese Hydratation mit steigender Temperatur schnell ab, so kann auch die innere Reibung der Lösung mit steigender Temperatur stärker zurückgehen als die des reinen Wassers. In solchen Fällen liegt die Isotherme der relativen inneren Reibung*) für die niedere Temperatur über jener für die höhere Temperatur. Mit wachsender Verdünnung geht der beherrschende Einfluß dieser gelösten Ionen gegenüber dem der aufgespaltenen Moleküle zurück, sodaß eine Ueberschneidung der Isothermen erfolgt. Die Lage dieses Schnittpunktes in Bezug auf die Verdünnung muß dann von der Größe der Hydratation dergestalt abhängen, daß mit steigender Hydratation der Schnittpunkt nach dem verdünnten Ende der Kurve verschoben ist.

Für den Verlauf der Isothermen der relativen inneren Reibung ist fast ausschließlich die Größe der Hydrathülle maßgebend. Denn wir wissen aus lange bekannten Daten (siehe Landolt-Börnstein), daß die relative innere Reibung des Cäsiumchlorids viel kleiner ist als die des Lithiumchlorids, trotzdem das Cäsium-Ion das größte und das Lithium-Ion das kleinste der Alkali-Ionen ist. Da nun bei gleichbleibender Ladung mit wachsendem Ionenradius die Feldstärke abnimmt, muß in gleichem Sinne die Hydrathülle abnehmen. Wir haben also beim Jod-Ion die kleinste und beim Chlor-Ion die größte Hydrathülle bei den drei Halogenen**). Bei gleichen Konzentrationen müssen also die Chloride eine wesentlich größere innere Reibung aufweisen als die Jodide. Da mit wachsender Verdünnung der Einfluß der gelösten Moleküle zurückgeht, muß die relative innere Reibung sich dem Werte 1 nähern. Je stärker die Hydratation ist, um so weiter hinaus wird man den Einfluß der gelösten Moleküle wahrnehmen können. Das heißt also nichts anderes, als daß die Isothermen bei stärkerer Hydratation auch stärker gekrümmt sind.

Da, wie wir schon gesehen haben, mit immer mehr zunehmender Hydratation die Abnahmen von η und η_0 mit steigender Temperatur zunächst immer mehr gleich werden, so müssen bei den stärkeren hydratisierten Chloriden die Isothermen einander näher liegen als bei den weniger hydratisierten Jodiden.

Da über die Hydratation des H-Ions die Auffassungen stark auseinander gehen, läßt sich über den Verlauf der Isothermen bei den Wasserstoffsäuren nichts voraus sagen. Es ist deshalb bei vorliegender Arbeit der Bromwasserstoff untersucht worden. Der HBr verdient gegenüber dem HCl den Vorzug wegen seiner größeren

*) D. h. der inneren Reibung der Lösung, bezogen auf die innere Reibung des Wassers bei der gleichen Temperatur gleich 1.

**) Das Fluor hat als Kopfglied der 7. Gruppe vielfach von der Regelmäßigkeit abweichende Eigenschaften und ist noch nicht näher untersucht.

Löslichkeit und der geringeren Tendenz, aus konzentrierten Lösungen zu entweichen. Was die Hydratation des H-Ions anbelangt, so nimmt man heute wohl allgemein an, daß ein freies H-Ion, das ja nur aus einem Atomkern ohne Elektronenhülle bestehen würde, in der Lösung nicht existiert, sondern daß es mit einem weiteren H_2O-Molekül zu einem festen Ion, dem (H_3O)-Ion, dem „Hydron", zusammentritt. Nach den Berechnungen von H. G. Grimm soll dieses Hydron in seiner Größe und Feldstärke dem Rb-Ion entsprechen. Wäre dies der Fall, so müßte man annehmen, daß auch seine Hydrathülle nicht größer sei als die des Rb-Ions, und demgemäß wäre zu erwarten, daß die relative innere Reibung des HBr der des RbBr gleich wäre. Das ist aber keineswegs der Fall. Denn die innere Reibung einer RbBr-Lösung liegt wesentlich unter 1, während die relative innere Reibung einer HBr-Lösung über 1 liegt. Daß diese höhere innere Reibung des HBr nicht etwa daher kommt, daß das Hydron ein zusammengesetztes und kein elementares Ion ist, dürfte wohl dadurch wiederlegt sein, daß auch manche Nitrate in wässriger Lösung eine relative innere Reibung von weniger als 1 aufweisen. Daß die Hydratation des H-Ions meist zu klein angenommen wird, ist wohl darauf zurückzuführen, daß man sie aus seiner Wanderungsgeschwindigkeit ableitet. Diese Ableitung dürfte beim H-Ion unzulässig sein.

Die Größe der spezifischen Leitfähigkeit ist abhängig von der Anzahl der in der Raumeinheit vorhandenen Ionen und deren Wanderungsgeschwindigkeit. Letztere hängt in erster Linie ab von der Reibung, die sie gegen das Lösungsmittel und gegen die anderen Ionen und die Moleküle erfahren. Die Wanderungsgeschwindigkeit ändert sich somit mit der inneren Reibung der Lösung. Wie wir wissen, ist die Dissoziation einer wässrigen Lösung keineswegs vollständig. Sie hängt vielmehr ihrem Betrage nach einerseits von der Natur des Elektrolyten, andererseits von den Versuchsbedingungen, vor allem aber von der Konzentration der Lösung ab.

Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß die spez. Leitfähigkeit einer Lösung mit sinkender Konzentration abnimmt. Das erscheint soweit ganz natürlich, da ja mit sinkender Konzentration des Elektrolyten auch die Anzahl der Elektrizitätsträger, der Ionen in der Raumeinheit, sich vermindern muß.

Anders liegen nun die Verhältnisse bei hochkonzentrierten Lösungen. Zwar hat man früher das Gebiet der hohen Konzentrationen weniger beachtet, aber dies geschah wohl in der auch zum Teil richtigen Annahme, daß in stark konzentrierten Lösungen die Verhältnisse noch viel verwickelter und schwieriger sind als in den verdünnten. Diese Auffassung findet noch stärkere Beachtung in der modernen Dissoziationstheorie, wie sie von P. Debye und E. Hückel[1]) ausgebaut ist. Nach dieser Anschauung haben wir nicht nur neutrale Moleküle und freibewegliche Ionen zu unterscheiden, sondern nach ihr üben die elektrostatischen Felder der vorhandenen Ionen eine starke Wechselwirkung aufeinander aus. Diese Wechselwirkung muß naturgemäß in konzentrierteren Lösungen

infolge der größeren Nähe entgegengesetzt geladener Ionen einerseits und durch die nicht genügende Absättigung derselben durch die Dipole des Lösungsmittels eine wesentlich stärkere sein, als wir sie in verdünnten Lösungen haben.

Messen wir die spez. Leitfähigkeit hochkonzentrierter Lösungen und vereinigen die gefundenen Werte zu einer Kurve, deren Abszisse die Konzentration, angegeben in Molen Lösungsmittel auf ein Mol des gelösten Elektrolyten, und deren Ordinate die spez. Leitfähigkeit, angegeben in reziproken Ohm, darstellen, so zeigen diese Kurven Maxima.

Nachdem wohl de la Rive[3]) als erster ein Maximum der spez. Leitfähigkeit beim Uebergang von der konzentriertesten Schwefelsäure durch stufenweisen Zusatz von Wasser bis zur 20prozentigen Säure erkannt hatte, war es Horsford[11]), der das Maximum bei der Dichte 1,24—1,30 wiederfand. Dann untersuchte es Becker[4]) und fand, daß es erhalten blieb, auch wenn die Temperatur von 0^0 auf 28^0 erhöht wurde.

Daß derartige Maxima auch bei Salzen vorkommen, beobachteten zuerst E. Becquerel[5]) an einer gesättigten und zum zweifachen Volumen verdünnten Cu $(NO_3)_2$-Lösung sowie Hankel[6]) an $ZnSO_4$-Lösungen. Wir wissen aber heute, daß in den Kurven der spez. Leitfähigkeiten solche Maxima bei ziemlich vielen Elektrolyten vorkommen. Eine zwar unvollständige Zusammenstellung finden wir bei Walden.[3])

Diese Maxima können wir uns so erklären, daß zunächst bei hohen Konzentrationen noch eine ganz erhebliche Zahl von neutralen Molekülen vorhanden sind, die bei weiterer Verdünnung zerfallen, sodaß trotz der Verdünnung die Zahl der Ionen in der Raumeinheit zunimmt. Um das Maximum zu erklären, ist es aber nicht unbedingt notwendig anzunehmen, daß die Anzahl der Ionen zunimmt. Wir können uns auch vorstellen, daß durch die Verdünnung die die freie Beweglichkeit stark hemmende Feldwirkung der Ionen aufeinander schwächer wird, und daß dann durch die nun wesentlich größere Beweglichkeit die spez. Leitfähigkeit zunächst ansteigt, obwohl die Zahl der Ionen abnimmt. Das Maximum muß dann erreicht sein, wenn die durch die eben erwähnten Vorgänge hervorgerufene Leitfähigkeitserhöhung durch die Verminderung der Ionenzahl ausgeglichen wird.

Nach der zweiten Hypothese muß die Feldstärke des Ions auf die Lage des Maximums und dessen Steilheit einen ausschlaggebenden Einfluß ausüben. Vergleichen wir daher Elektrolyte, bei denen das eine Ion unverändert bleibt, während das andere wechselt, so müssen wir mit der Veränderung der Feldstärke eine Verschiebung des Maximums wahrnehmen können. Bei den Anionen eignen sich hierzu besonders die Elementarionen der Halogene, deren Radius vom Chlor zum Jod ansteigt. Die Feldstärke eines Elementarions hängt aber außer von der Ladung auch von seinem Radius ab dergestalt, daß mit steigendem Volumen die Feldstärke kleiner wird.

Da die Halogene einwertig sind, also gleiche Ladung haben,

muß die Feldstärke der Ionen vom Chlor zum Jod abnehmen. Es ist daher anzunehmen, daß beim Jod-Ion der Punkt, wo die Zunahme der Beweglichkeit und die Abnahme der Ionenzahl sich in ihrer Wirkung das Gleichgewicht halten, bereits bei höheren Konzentrationen erreicht wird, als es beispielsweise beim Chlor-Ion der Fall ist.

Auch die Steilheit der Kurve muß von der Feldstärke der Ionen abhängen, indem bei solchen Ionen mit schwachen Feldern schnell eine große gegenseitige Beweglichkeit erreicht wird und diese bei weiterer Verdünnung nicht mehr wesentlich zunimmt. Daher ist bei Ionen mit schwachen Feldern für den weiteren Verlauf der Kurve in erster Linie die Abnahme der Ionenzahl maßgebend.

Die eben geschilderten Verhältnisse werden zum Teil verschleiert durch das Eintreten einer Hydratation. Da diese Bildung einer durch das Feld bedingten Wasserhülle, im Sinne Borns[8]), mit steigender Temperatur kleiner wird, so ist zu erwarten, daß bei niederen Temperaturen die Isothermen der spez. Leitfähigkeit flacher ausfallen als bei höheren. Für das Studium dieser Erscheinungen eignen sich nur solche Salze bezw. solche Elektrolyte, deren Löslichkeit hinreichend groß ist. Von den Halogensalzen sind wohl die geeignetsten die Lithiumsalze.

Praktischer Teil.

Als Ausgangslösung wurde eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung des zu untersuchenden Salzes hergestellt, die nach dem Filtrieren noch etwas mit Wasser verdünnt wurde, um einem Ausscheiden von Kristallen beim Arbeiten bei 10° vorzubeugen. Diese Lösung wurde gewichtsanalytisch sorgfältigst eingestellt, und daraus die weiteren Lösungen durch entsprechende Verdünnung gewonnen. Die Verdünnungen wurden so hergestellt, daß eine bestimmte Menge Ausgangslösung in einem trockenen Kölbchen auf der Analysenwage eingewogen wurde, dann ausgerechnet, wieviel Wasser zuzusetzen war, diese Wassermenge mit der Bürette möglichst genau eingemessen, und dann deren Gewicht wieder ermittelt. Aus diesen Daten ließen sich die Konzentrationen bereits sehr genau angeben. Sie wurden außerdem durch eine Analyse kontrolliert, bei der jedesmal das Halogen als Silberhalogenid bestimmt wurde. Die Konzentrationen wurden wie in den Arbeiten von Th. Walter[12]) u. W. Faber[7]) nach den Molen Wasser auf ein Mol Salz definiert. Der hierzu benutzte Gewichtssatz ist vorher von der Firma Bunge in Hamburg neu geeicht worden. Die zur Untersuchung benutzten Lösungen wurden aus Reagenzien, die entweder von Kahlbaum-Berlin oder von Merck-Darmstadt bezogen worden waren, und die außerdem auf Reinheit geprüft wurden, hergestellt.

Da die käuflich bezogene Bromwasserstoffsäure den Anforderungen, wie sie durch die Empfindlichkeit der angewandten Methoden bedingt wurden, nicht voll entsprach, so wurde die zur

Untersuchung bestimmte HBr-Lösung nach der folgenden von Biltz[14]) angegebenen Methode selbst hergestellt.

Ein mit Stopfen und Tropftrichter versehener 1-Literkolben steht durch ein Ableitungsrohr mit drei hintereinander geschalteten U-Rohren in Verbindung. An diese schließt sich eine Sicherheitsflasche an, von der aus ein rechtwinklig gebogenes Rohr in den als Vorlage dienenden Kolben führt. Man beschickt den Entwicklungskolben mit 50 gr Sand, schichtet ein Gemisch von 200 gr Sand und 50 gr roten Phosphors darüber — der Sand soll hierbei reaktionsverlangsamend wirken — und feuchtet das ganze mit 90 ccm Wasser an. Das erste U-Rohr wird mit Bimsstein gefüllt, das zweite und dritte mit Bimssteinstücken und etwas feuchtem roten Phosphor, um eventuell mitgerissene Bromdämpfe umzusetzen, die Vorlage mit 180 ccm Wasser.

Da der rote Phosphor in geringer Menge weißen Phosphor enthält, der sich im Verlaufe der Reaktion durch mitgerissenen Wasserdampf zu phosphoriger Säure und Phosphorwasserstoff umsetzt, ist es zweckmäßig, ihn vorher mit CS_2 auszukochen, oder die Reaktion solange blind laufen zu lassen, bis sämtlicher weißer Phosphor verbraucht ist, was sich durch das Verschwinden der PH_3-Dämpfe zu erkennen gibt.

Da eine Sicherheitsflasche vorgeschaltet ist, kann das Einleitungsrohr in das vorgelegte Wasser eintauchen, ohne daß ein Zurücksteigen möglich wäre. Man umwickelt den Entwicklungskolben mit einem nassen Tuche, kühlt sämtliche U-Rohre mit einer Eis-Kochsalzmischung, die Vorlage mit Eis und tropft — zuerst sehr langsam — aus dem Tropftrichter 400 gr Brom auf den mit Sand gemischten Phosphor. Erst bei Beginn der Reaktion kühlt man den Entwicklungskolben durch Einstellen in eine Schale mit kaltem Wasser. Man erhält auf diese Weise eine Bromwasserstoffsäure vom spez. Gewicht etwa 1,65.

Die Lösung von HBr in H_2O war zunächst farblos, erst gegen Ende des Versuches färbte sie sich rasch gelb. Diese gelbe Farbe läßt wohl auf das Vorhandsein geringer Mengen Brom schließen, das nicht etwa von dem entwickelten Bromwasserstoffgas mitgerissen wurde, sondern sich in der konzentrierten Lösung unter Einstellung eines homogenen Gleichgewichtes gebildet hat:

$$2\ HBr \rightleftharpoons H_2 + Br_2;\ \frac{(HBr)^2}{H_2 \times Br_2} = \text{konst.}$$

Denn ein solcher Zerfall, nicht allein der Bromwasserstoffsäure, sondern der Halogenwasserstoffe überhaupt, ist um so größer, je höher erstens die Temperatur, zweitens die Konzentration der Lösung und drittens das Atomgewicht des Halogens ist. So ist der prozentische thermische Dissoziationsgrad des Bromwasserstoffs

bei	30°	327°	727°	1727°
gleich	1.23×10^{-7}	3.5×10^{-3}	1.8×10^{-1}	6.0 %

Die spez. Gewichte der zu untersuchenden Lösungen wurden mit fläschchenförmigen Pyknometern mit eingeschliffenem Stopfen

und aufgeschliffener Kappe ermittelt. Der Glasstopfen ist kapillar durchbohrt. Das Fläschchen wird etwa bis zum oberen Rand mit Lösung gefüllt, deren Ueberschuß dann beim Einsetzen des Glasstöpfels durch die Kapillare entweichen kann. Auf diese Weise wird ein Zurückbleiben von Luftbläschen vermieden. Das Pyknometer wurde vor der Wägung 15 Minuten in einen Thermostaten von konstanter Temperatur gebracht. Die Temperatur wurde mit einem teils $^1/_{10}{}^0$ teils $^1/_{50}{}^0$ Thermometer von Siebert & Kühn gemessen. Natürlich wurden die angewandten Pyknometer bei den Versuchstemperaturen (10°, 20°, 30°, 40°, 50°) mit Wasser geeicht. Sämtliche Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert. Die spez. Gewichte der einzelnen Lösungen wurden als absolute Dichten berechnet.

Die Bestimmung der inneren Reibung wurde mit Hilfe des Ostwald'schen Viscosimeters ausgeführt, das aus Schott'schem Thermometerglas bestand, um thermische Nachwirkungen auf ein Minimum zu reduzieren. Für die Versuche wurden die angewandten Viscosimeter bei den fünf Temperaturen, die mit $^1/_{10}{}^0$ Thermometer gemessen wurden, mit Wasser geeicht. Da eine Genauigkeit von $1^0/_{00}$ angestrebt wurde, und die Ablaufszeit nur bis auf $^1/_5$ Sekunde genau beobachtet werden konnte, durfte die Ablaufszeit der Viscosimeter nicht wesentlich unter 200 Sekunden sinken. Bei konzentrierteren Lösungen lag die Ablaufszeit auch meist wesentlich darüber. Da aber gemäß der Formel $\gamma_i = \frac{\gamma_{i0} \times s \times t}{s_0 \times t_0}$ die Genauigkeit der Messung nicht nur von der Ablaufszeit der Lösung, sondern auch von der Ablaufszeit des reinen Wassers (dem Wasserwert des Viscosimeters) abhängt, so durfte auch die Ablaufszeit des reinen Wassers nicht wesentlich unter 200 Sekunden liegen. Bei zähen Lösungen waren infolgedessen die Ablaufszeiten sehr lange, und es bot bei den extremen Temperaturen Schwierigkeit, die Temperatur während dieser Zeit hinreichend konstant zu halten. Da die größte Genauigkeit zweifellos erreicht wird, wenn Eichflüssigkeit und die zu untersuchende Lösung annähernd die gleiche Zähigkeit besitzen, so wurde für die zähen Lösungen eine Zwischeneichung vorgenommen. Von drei verschieden konzentrierten $CaCl_2$-Lösungen wurden von jeder in mehreren langlaufenden Viscosimetern die innere Reibung möglichst genau bestimmt. Diese $CaCl_2$-Lösungen wurden nun als Eichflüssigkeiten für die kürzer laufenden Viscosimeter benutzt. Dadurch gelang es auch unter Benutzung einer $^1/_5$ Sekundenstoppuhr den Wasserwert der Viscosimeter auf eine $^1/_{20}$ Sekunde genau zu bestimmen. Die Benutzung von Stoppuhren, die kürzere Zeitintervalle angeben, hat sich nicht bewährt, da namentlich bei $^1/_{100}$ Sekundenstoppuhren der Gang derselben stark von ihrer horizontalen oder vertikalen Lage abhängig ist.

Das Viscosimeter hing während des Versuches möglichst tief in einem etwa 15 Liter fassenden Glasthermostaten. Außer Viscosimeter und Thermometer befand sich in dem Thermostaten noch ein Lot, sodaß das Viscosimeter stets senkrecht hing. Aus den Ausflußzeiten und den vorher bei denselben Temperaturen bestimmten spez.

Gewichten berechneten sich dann nach folgender Gleichung die Werte der relativen inneren Reibung:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{s \times t}{s_0 \times t_0}$$

In dieser Gleichung bedeuten:

s das spez. Gewicht der zu untersuchenden Lösung bei der betreffenden Temperatur,

t deren Ausflußzeit bei derselben Temperatur,

s_0 das spez. Gewicht des Wassers bei Versuchstemperatur, bezogen auf Wasser von 4° C,

t_0 Ausflußzeit des Wassers bei derselben Temperatur.

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit Hilfe der Wechselstrommethode von Kohlrausch. Angewandt wurden hierbei: Mückentoninduktorium, Wheatstone'sche Brücke, als Nullinstrument der Telefonhörer und als Leitfähigkeitsgefäße U-Röhren von verschiedenen Kapazitäten. Diese Widerstandskapazitäten der Meßgefäße wurden mit einer gesättigten NaCl-Lösung und mit einer maximal. $MgSO_4$-Lösung vom spez. Gewicht 1.1900 (18°) bestimmt. Als Elektroden kamen platinierte Platinelektroden zur Anwendung. Die Versuche wurden bei denselben Temperaturen wie die Viscositätsmessungen ausgeführt, nur wurde die Temperatur hierbei mit $^1/_{50}{}^0$ Thermometer gemessen. Um nun die Versuchstemperatur leicht konstant zu halten, tauchten die Meßgefäße in einen etwa 40 Liter enthaltenden Thermostaten ein, der mit einem elektrischen Rührwerk versehen war. So war es möglich, die Temperatur während der Versuche auf $\pm$ 0,02° konstant zu halten. Durch mehrmaliges Wiederholen der einzelnen Messungen wurden die Versuchsfehler bis auf etwa 0,2% ausgeglichen, indem man die Vergleichswiderstände änderte, die so gewählt waren, daß das Minimum stets zwischen 400 und 600 auf der Wheatstone'schen Brücke lag. Die Berechnung der spez. Leitfähigkeit erfolgte unter Anwendung der üblichen Formel: $\varkappa_t = \frac{C}{W}$, wobei $\varkappa_t$ die Leitfähigkeit bei der jeweiligen Temperatur bedeutet, während C die Widerstandskapazität des Meßgefäßes und W den Widerstand der zu untersuchenden Lösung angibt.

Diskussion der Ergebnisse.

Wie in den theoretischen Erwägungen dargelegt wurde, eigneten sich für die Untersuchung am besten die Lithiumhalogenide als binäre Elektrolyte, daneben wurde der HBr und als Beispiel für einen ternären Elektrolyten $MgCl_2$ untersucht. Von den Kationen dieser Elektrolyte hat zweifellos das Mg-Ion infolge seiner doppelten Ladung das stärkste Feld. Deshalb liegt auch bei ihm, wie zu erwarten war, die Isotherme der relativen inneren Reibung für 10°

über denen bei höheren Temperaturen. Wie schon vorausgesagt, mußte in diesem Falle eine Ueberschneidung eintreten, welche bei einer Verdünnung von etwa 36 Molen H_2O auf ein Mol $MgCl_2$ beobachtet wurde. Wir finden hier die gleichen Verhältnisse wieder, wie sie bereits von W. Faber[7]) gelegentlich bei seinen Untersuchungen am Cerchlorid festgestellt wurden. Die Daten seiner Beobachtung finden sich in seiner Dissertation (Gießen 1925), allerdings ist dort noch nicht auf diesen Verlauf der Isothermen hingewiesen. Entsprechend der stärkeren Hydratation und ihrer großen Temperaturempfindlichkeit zeigen die Isothermen der relativen inneren Reibung mit zunehmender Verdünnung zunächst einen sehr starken Abfall und eine relativ flache Krümmung, wie dies die vorstehend entwickelte Theorie fordert. Analog dem Verlauf der Reibungsisothermen ist der Verlauf der Isothermen der spez. Leitfähigkeit relativ flach. Sie zeigen ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei einer Konzentration von 21—22 Molen H_2O auf ein Mol $MgCl_2$.

Von den drei untersuchten Lithium-Salzen, Chlorid, Bromid, Jolid zeigt das Chlorid den größten, das Jodid den kleinsten Abfall der relativen inneren Reibung mit der Verdünnung. Die Werte für das Bromid liegen dazwischen. Die Chlorid-Kurve ist am flachsten gebogen, die für das Jodid am stärksten. Der Abstand der Isothermen ist beim Chlorid am kleinsten, beim Jodid am größten. Die Ergebnisse entsprechen somit vollkommen den Erwartungen.

Die Isothermen der spez. Leitfähigkeit zeigen stark ausgeprägte Maxima, deren Lage von der Temperatur unabhängig ist. Die Isothermen sind am steilsten beim Jodid, am flachsten beim Chlorid. Die Maxima liegen für das Chlorid bei etwa 9 Molen H_2O auf ein Mol LiCl, für das Bromid bei etwa 9,25 Molen H_2O auf ein Mol LiBr, für das Jodid bei etwa 9,5—10 Molen H_2O auf ein Mol LiJ.

Als weiterer Stoff wurde, wie erwähnt, der Bromwasserstoff untersucht. Die relative innere Reibung liegt bei allen Verdünnungen über 1, was für eine Hydratation spricht, die größer ist als die der Bromide des Kaliums, Rubidiums und des Caesiums. Das wäre nicht möglich, wenn das „Hydron" in seiner Größe und Feldstärke dem Rb-Ion entspricht. Andererseits dürfte die Hydratation des Hydrons doch kleiner sein als die des Li-Ions, da sowohl die Isothermen der relativen inneren Reibung einen größeren Abstand zeigen als die des LiBr, wie auch der Abfall der relativen inneren Reibung mit der Verdünnung kleiner ist als beim LiBr, ja sogar noch kleiner ist als beim LiJ. Die spez. Leitfähigkeit zeigt ein sehr scharf ausgeprägtes Maximum und einen sehr starken Abfall mit der Verdünnung im Vergleich zu den anderen untersuchten Elektrolyten. Auch das deutet darauf hin, daß die Hydratation des Hydrons von denen der untersuchten Kationen die kleinste ist. Das Maximum liegt bei einer Konzentration von 9,5 Molen H_2O auf ein Mol HBr.

Betrachten wir die Gesamtergebnisse zunächst bei der spez. Leitfähigkeit, so sehen wir, daß bei einwertigen Ionen das Maximum bei einer Konzentration von 9—11 Molen H_2O auf ein Mol Elektrolyt, bei zweiwertigen, wie dem $MgCl_2$, bei etwa 21—22 Molen

H_2O und beim dreiwertigen bei etwa 33 Molen H_2O*) auf ein Mol Salz liegt. Damit findet auch die von W. Faber ausgesprochene Vermutung Bestätigung.

Hinsichtlich der Isothermen der relativen inneren Reibung lag bei den untersuchten binären Elektrolyten die 50°-Isotherme im allgemeinen über denen bei tieferer Temperatur. Liegt umgekehrt wie beim $MgCl_2$ und beim $CeCl_3$ die 10°-Isotherme über denen bei höheren Temperaturen, so tritt eine Ueberschneidung der Isothermen ein. Alle Versuche haben den eingangs erwähnten theoretischen Forderungen entsprochen. Die Ergebnisse finden sich zahlenmäßig in Tabelle 1—15. Die Kurventafeln 1—5 veranschaulichen den Verlauf der Kurven für die relative innere Reibung. Sie sind der besseren Vergleichbarkeit halber im gleichen Maßstabe aufgetragen. Die Kurventafeln 6—10 geben den Verlauf der Isothermen der spez. Leitfähigkeit an. Auch hier ist bei allen Kurven der gleiche Maßstab zu Grunde gelegt.

Zusammenfassung.

Es wurden von den Elektrolyten LiCl, LiBr, LiJ, HBr und $MgCl_2$ die Isothermen der relativen inneren Reibung und der spez. Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Verdünnung aufgenommen. Dabei zeigte sich:

1. je größer das elektrostatische Feld des betreffenden Ions ist, desto flacher verlaufen die Isothermen der spez. Leitfähigkeit und

2. je größer das Feld des betreffenden Ions ist, desto stärker ist der Abfall der relativen inneren Reibung mit der Verdünnung, und desto schwächer sind die Isothermen gekrümmt.

3. Je kleiner das Feld ist, desto größer ist der Abstand der Isothermen.

4. Bei starkem Feld infolge mehrfacher Ladung liegen die Isothermen der relativen inneren Reibung bei tiefen Temperaturen über jenen bei höheren Temperaturen.

5. Liegen die Isothermen bei tiefen Temperaturen über jenen bei höheren Temperaturen, so tritt mit zunehmender Verdünnung eine Ueberschneidung ein.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom W.-S. 26/27 bis W.-S. 27/28 im Staatl. Hess. Institut für Quellenforschung zu Bad-Nauheim ausgeführt. Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. L. Dede für das stete Interesse für vorliegende Arbeit und für die freundliche Ueberlassung seiner Apparate. Dank schulde ich auch dem früheren Assistenten des Instituts, Herrn Dr. P. Kaja, für manche wertvolle Ratschläge.

*) $CeCl_3$ von W. Faber untersucht.

Tabelle 1.

Spez. Gewichte der Li Cl-Lsgn.

c.	$s_{10°}$	$s_{20°}$	$s_{30°}$	$s_{40°}$	$s_{50°}$
5.12	1.1935	1.1904	1.1872	1.1838	1.1803
6.99	1.1502	1.1479	1.1449	1.1415	1.1379
7.99	1.1353	1.1326	1.1295	1.1263	1.1227
8.99	1.1225	1.1197	1.1167	1.1135	1.1097 [5]
9.49	1.1168	1.1142	1.1113	1.1079	1.1040
9.97	1.1123	1.1097	1.1064	1.1030	1.0993
10.49	1.1069	1.1048	1.1020 [5]	1.0988	1.0926
10.99	1.1038	1.1012	1.0982	1.0951	1.0914
15.61	1.0807	1.0782	1.0753	1.0720	1.0682
19.06	1.0608	1.0588	1.0546	1.0522	1.0488
25.08	1.0499	1.0477	1.0448	1.0415	1.0369
31.94	1.0396	1.0376	1.0348	1.0307	1.0274
46.93	1.0201	1.0178	1.0155	1.0116	1.0052

Tabelle 2.

Innere Reibung der Li Cl-Lsgn.

c	$\frac{\gamma_t}{\gamma_{10}}$ 10°	$\frac{\gamma_t}{\gamma_{10}}$ 20°	$\frac{\gamma_t}{\gamma_{10}}$ 30°	$\frac{\gamma_t}{\gamma_{10}}$ 40°	$\frac{\gamma_t}{\gamma_{10}}$ 50°
5.12	4.2315	4.2468	4.2576	4.2766	4.2992
6.99	2.7519	2.7740	2.7968	2.8179	2.8393
7.99	2.4129	2.4389	2.4652	2.4888	2.5087
8.99	2.1868	2.2110	2.2284	2.2327	2.2380
9.49	2.1130	2.1293	2.1502	2.1877	2.2243
9.97	2.0385	2.0499	2.0755	2.1246	2.1578
10.49	1.9868	1.9881	1.9997	2.0217	2.0605
10.99	1.9125	1.9305	1.9493	1.9688	1.9862
15.61	1.6920	1.6415	1.6581	1.6742	1.6900
10.06	1.4317	1.4415	1.4560	1.4736	1.4898
25.08	1.3255	1.3391	1.3496	1.3650	1.3787
31.94	1.2494	1.2590	1.2661	1.2782	1.2986
46.93	1.1162	1.1290	1.1422	1.1506	1.1557

Tabelle 3.

Spez. Leitfähigkeiten der Li Cl-Lsgn.

c	$\varkappa_{10°}$	$\varkappa_{20°}$	$\varkappa_{30°}$	$\varkappa_{40°}$	$\varkappa_{50°}$
5.12	0.08967	0.13310	0.16697	0.20094	0.23206
6.99	0.13044	0.16620	0.20113	0.24086	0.28079
7.99	0.13554	0.17196	0.20884	0.24602	0.28766
8.99	0.13574	0.17286	0.20965	0.24665	0.28800
9.49	0.13438	0.17223	0.20867	0.24529	0.28523
9.97	0.13293	0.17142	0.20562	0.24245	0.28135
10.49	0.13100	0.17004	0.20304	0.23980	0.27671
10.99	0.12926	0.16798	0.20013	0.23623	0.27266
15.61	0.11467	0.15213	0.18115	0.21464	0.24534
19.06	0.10063	0.13636	0.16403	0.19317	0.22142
25.08	0.08525	0.11618	0.14147	0.16753	0.19189
31.94	0.07068	0.09865	0.12071	0.14386	0.16586
46.93	0.04396	0.06883	0.08692	0.10546	0.12438

Tabelle 4.

Spez. Gewichte der Li Br-Lsgn.

c	$s_{10°}$	$s_{20°}$	$s_{30°}$	$s_{40°}$	$s_{59°}$
3.90	1.6320	1.6286	1.6264	1.6248	1.6238
5.02	1.5191	1.5159	1.5145	1.5131	1.5121
6.04	1.4515	1.4485	1.4471	1.4461	1.4452
7.69	1.3977	1.3952	1.3942	1.3930	1.3922
8.94	1.3564	1.3541	1.3530	1.3521	1.3512
10.12	1.2949	1.2928	1.2919	1.2910	1.2902
13.00	1.2084	1.2069	1.2064	1.2060	1.2056
19.63	1.1628	1.1616	1.1610	1.1606	1.1602
29.45	1.1100	1.1092	1.1086	1.1082	1.1078
39.72	1.0834	1.0829	1.0825	1.0819	1.0815
50.06	1.0673	1.0666$_5$	1.0662	1.0658	1.0653$_5$
99.57	1.0343	1.0339	1.0337	1.0336	1.0335

Tabelle 5.

Innere Reibung der Li Br-Lsgn.

c	$\frac{\eta}{\eta_0}$ 10°	$\frac{\eta}{\eta_0}$ 20°	$\frac{\eta}{\eta_0}$ 30°	$\frac{\eta}{\eta_0}$ 40°	$\frac{\eta}{\eta_0}$ 50°
3.90	5.4815	5.5784	5.6412	5.7018	5.7519
5.02	3.2900	3.3675	3.4348	3.4872	3.5198
6.04	2.5616	2.6226	2.6979	2.7539	2.7826
7.69	2.1589	2.2363	2.3087	2.3534	2.3782
8.94	1.9380	2.0167	2.0756	2.1242	2.1652
10.12	1.6654	1.7262	1.7736	1.8172	1.8590
13.00	1.5013	1.5343	1.4949	1.5280	1.5480
19.63	1.3064	1.3360	1.3604	1.3747	1.3900
29.45	1.1830	1.2067 [5]	1.2197	1.2397	1.2592
39.72	1.1347	1.1522	1.1688	1.1856	1.1940
50.06	1.1097	1.1190	1.1330	1.1447	1.1598
99.57	1.0559	1.0662	1.0721	1.0765	1.0841

Tabelle 6.

Spez. Leitfähigkeiten der Li Br-Lsgn.

c	$\varkappa$ 10°	$\varkappa$ 20°	$\varkappa$ 30°	$\varkappa$ 40°	$\varkappa$ 50°
3.90	0.10135	0.12694	0.15610	0.18689	0.22126
5.02	0.13226	0.16262	0.19011	0.22305	0.26050
6.04	0.14993	0.17913	0.21987	0.25692	0.29552
7.69	0.15982	0.19403	0.23374	0.27200	0.31475
8.94	0.16265	0.19802	0.23736	0.27629	0.31842
10.12	0.16031	0.19526	0.23410	0.27442	0.11473
13.00	0.14440	0.17464	0.20607	0.25648	0.28580
19.63	0.11546	0.14132	0.16825	0.20049	0.23363
29.45	0.08980	0.11025	0.13336	0.15492	0.18190
39.72	0.07214	0.08908	0.10830	0.12976	0.14664
50.06	0.05972	0.07484	0.09142	0.10797	0.12508
99.57	0.03366	0.04215	0.05235	0.06210	0.07395

Tabelle 7.

Spez. Gewichte der Li J-Lsgn.

c	^{s} 10°	^{s} 20°	^{s} 30°	^{s} 40°	^{s} 50°
6 61	1.7013	1.6940	1.6866	1.6793	1.6714
7.69	1.5611	1 5546	1.5481	1.5413	1.5340
8 52	1 5132	1 5086	1.5004	1.4931	1 4876
8.94	1 4976	1.4916	1.4852	1.4789	1.4720
10.23	1.4430	1.4392	1.4369	1.4355	1 4343
18 55	1 2663	1.2622	1.2575	1 2526	1.2469
28.12	1 1831	1.1796	1.1757	1.1712	1.1661
46 01	1.1125	1 1097	1.1062	1.1022	1.0974
71.91	1 0751	1.0745	1 0739	1.0735	1.0732
96 80	1.0555	1.0532	1.0502	1.0464	1.0443

Tabelle 8

Innere Reibung der Li J-Lsgn.

c	$\frac{\eta_i}{\eta_{i0}}$ 10°	$\frac{\eta_i}{\eta_{i0}}$ 20°	$\frac{\eta_i}{\eta_{i0}}$ 30°	$\frac{\eta_i}{\eta_{i0}}$ 40°	$\frac{\eta_i}{\eta_{i0}}$ 50°
6.61	2.2211	2.3300	2.4152	2 4664	2.5067
7 69	1.6786	1 7502	1 8229	1 8640	1.9177
8.52	1 5734	1 6602	1 7046	1.7587	1.7946
8.94	1.5200	1.6010	1.6604	1.7050	1.7351
10.23	1.4480	1 4865	1.5443	1.5994	1.6317
18 55	1.2163	1 2504	1.2875	1.3176	1 3260
28.12	1.1249	1.1530	1.1680	1.1922	1 2035
46.01	1 0621	1.0798	1.0906	1 1084	1.1163
71.91	1.0376	1.0576	1.0671	1.0800	1.0904
96.80	1.0329	1.0410	1.0475	1.0490	1.0541

Tabelle 9.

Spez. Leitfähigkeiten der Li J-Lsgn.

c	$\varkappa_{10^\circ}$	$\varkappa_{20^\circ}$	$\varkappa_{30^\circ}$	$\varkappa_{40^\circ}$	$\varkappa_{5\,^\circ}$
6 61	0.15960	0.19301	0.22257	0.26364	0.29952
7.69	0.17660	0.21247	0.25120	0 29017	0.32987
8 52	0 17762	0.21408	0.25320	0.29298	0.33150
8 94	0.17733	0 21297	0.25247	0.29123	0.33260
10.23	0.16948	0.19994	0 24222	0 27788	0 31210
18 55	0 13098	0.16111	0 19280	0.22504	0.24242
28.12	0.09902	0.12248	0.14693	0 17244	0.19797
46 01	0.06688	0.08333	0.09991	0 11911	0 13536
71.91	0.04568	0.05722	0 06942	0.08419	0.09481
96.80	0.03552	0.04435	0.05365	0.06328	0 07327

Tabelle 10.

Spez. Gewichte der H Br-Lsgn.

c	s_{10°	s_{20°	s_{30°	s_{40°	s_{50°
3 23	1.6570	1.6503	1.6457	1.6423	1.64025
6.39	1.4117	1.4074	1.4039	1.4018	1.4007
7 21	1.3655	1.3605	1.3574	1.3555	1.3545
8 29	1 3272	1 3226	1.3200	1.3186	1.3178
9.20	1.2936	1.2903	1.2878	1.2865	1.2858
10.11	1 2702	1.2667	1.2645	1.2632	1.2627
11.21	1 2479	1.2443	1.2420	1.2411	1.2404
12 18	1.2298	1.2272	1.2247	1.2237	1.2230
13.06	1.2131	1 2102	1.2083	1.2074	1.2068
15 10	1.1883	1.1859	1.1843	1.1835	1.1830
19 84	1.1450	1.1429	1.1419	1.1411	1.1404
29.94	1 0988	1.0972	1.0963	1.0959	1.0955
40 43	1.0747	1.0737	1.0731	1.0728	1.07268
50.19	1.0603	1.0596	1.0591	1.0588	1.0586
75.35	1.0405	1.04007	1.0398	1.0394	1.0391
100 28	1 0303	1.03000	1.0297	1.0294	1.0291
200 79	1 0154	1 01520	1.0150	1.0149	1.0148

Tabelle 11.

Innere Reibung der H Br-Lsgn.

c	$\frac{\eta_i}{\eta_0}$ 10°	$\frac{\eta_i}{\eta_0}$ 20°	$\frac{\eta_i}{\eta_0}$ 30°	$\frac{\eta_i}{\eta_0}$ 40°	$\frac{\eta_i}{\eta_0}$ 50°
3.23	1.8726	2.0592	2.2101	2.3846	2.5262
6.39	1.2691	1.3915	1.4873	1.5895	1.6679
7.21	1.1936	1.3008	1.3931	1.4820	1.5646
8.29	1.1395	1.2237	1.3083	1.3857	1.4606
9.29	1.1098	1.1910	1.2631	1.3268	1.3933
10.11	1.0860	1.1683	1.2354	1.2908	1.3510
11.21	1.06075	1.1401	1.2042	1.2589	1.3120
12.18	1.0513	1.1214	1.1823	1.2386	1.2852
13.06	1.0431	1.1132	1.1724	1.2232	1 2695
15.10	1.0343	1.0969	1.1473	1.1970	1.2335
19.84	1.0191	1.0718	1.1094	1.1516	1.1729
29.94	1.00766	1.0445	1.0722	1.1093	1.1310
40.43	1.00174	1.0309	1.0520	1.0862	1.0957
50.19	1.00152	1.0216	1.0406	1.0714	1.0824
75.35	1.00130	1.0166	1.0317	1.0422	1.0522
100.28	1.00124	1.0154	1.0245	1.0373	1.0431
200.79	1.00079	1.0114	1.0188	1.0228	1.0312

Tabelle 12.

Spez. Leitfähigkeit der H Br-Lsgn.

c	$\varkappa 10^0$	$\varkappa 20^0$	$\varkappa 30^0$	$\varkappa 40^0$	$\varkappa 50^0$
3.23	0.4724	0.5466	0.6200	0.6995	0.7793
6.39	0.6243	0.7204	0 8107	0.9074	1.0100
9 21	0.6532	0.7660	0.8715	0.9729	1.0635
8 29	0 6674	0.7794	0.8886	0 9991	1.0980
9.20	0.6693	0 7812	0.8919	1.0018	1.1123
10.11	0.6682	0.7808	0.8877	0.9987	1.1103
11.21	0.6519	0.7655	0.8700	0.9732	1.0928
12.18	—	—	—	—	—
13.06	—	—	—	—	—
15.10	0.6015	0.7049	0.8044	0.9053	1.0037
19 84	0.5274	0.6197	0.7092	0.7975	0.8804
29.94	0 4100	0.4849	0.5556	0.6249	0.6887
40.43	0.3343	0.3942	0.4531	0.5103	0.5625
50.19	0.2796	0.3303	0.3802	0.4258	0.4622
75.35	0.1985	0.2356	0.2705	0.3040	0.3345
100.28	—	—	—	—	—
200 79	—	—	—	—	—

Tabelle 13.

Innere Reibung der $MgCl_2$-Lsgn.

c	$\frac{\eta_t}{\eta_{18}}$ 10°	$\frac{\eta_t}{\eta_{18}}$ 20°	$\frac{\eta_t}{\eta_{18}}$ 30°	$\frac{\eta_t}{\eta_{18}}$ 40°	$\frac{\eta_t}{\eta_{18}}$ 50°
11.18	9.5168	8.7776	8.2444	7.7755	7 3982
11.82	7.7024	7.2288	6.8370	6.4830	6.2027
12.98	6 5384	6.1151	5.8306	5.5658	5.3280
14.04	5.4665	5.2156	5.0493	4 8402	4.6864
15.02	4 7799	4.5944	4 4650	4 3144	4.1674
15.83	4.3614	4.2333	4 1258	3.9766	3 8589
17.03	3.8231	3.6932	3.5837	3.4765	3 3748
18 07	3.5466	3.4245	3.1602	3.2501	3.1688
18.98	3.2457	3.1993	3.1227	3.0472	2.9402
19.93	3.0399	3.0042	2 9734	2.9003	2.8710
24·91	2.4236	2 4044	2 3803	2 3570	2.3378
29.75	2.0761	2.0698	2.0585	2.0414	2.02956
35 22	1 8401	1.8322	1.8294	1.83179	1.83858
40.05	1.6987	1.7009	1.70805	1.71577	1.71922
45.31	1.58953	1.5985	1 60817	1 61440	1.61992
50.28	1.52055	1.52575	1.53495	1.53963	1.5521

Tabelle 14.

Spez. Gewichte der $MgCl_2$-Lsgn.

c	$s_{10°}$	$s_{20°}$	$s_{30°}$	$s_{40°}$	$s_{50°}$
11.18	1 29984	1.29756	1.29384	1 29004	1 28611
11.82	1.28284	1.27926	1.27686	1.27194	1.26818
12 98	1.26723	1.26386	1.26019	1 25618	1.25248
14 04	1.25050	1.24764	1.24387	1.23995	1.23643
15 02	1.23741	1.23416	1 23054	1 22669	1.22311
15.83	1 22724	1.22405	1.22046	1.21665	1.21294
17.03	1.21234	1.21008	1.20759	1.20269	1 19870
18.07	1 20337	1.20002	1.19668	1.19286	1.18865
18.98	1.19433	1.19124	1.18774	1 18386	1.17991
19 93	1.18645	1.18329	1.17963	1.17560	1 17189
24 91	1.15429	1.15121	1.14774	1 14413	1 14004
29.75	1.13144	1.12868	1.12534	1.12156	1.11685
35 22	1.11302	1.10974	1.10667	1.10288	1.10076
40.05	1.10066	1 09941	1.09914	1 09897	1.09855
45 31	1.08992	1.08895	1.08845	1.08745	1.08694
50 28	1.98144	1.08049	1.08024	1.07992	1.07971

Tabelle 15.

Spez. Leitfähigkeiten der $MgCl_2$-Lsg.

c	$\varkappa_{10^0}$	$\varkappa_{20^0}$	$\varkappa_{30^0}$	$\varkappa_{40^0}$	$\varkappa_{50^0}$
11 18	0.06898	0 09314	0.11998	0.15020	0.17687
11.82	0.078764	0.10587	0.13583	0.16835	0.19629
12 98	0.085615	0.11406	0.14485	0 17883	0.20296
14.04	0.093112	0 12243	0.15362	0.18950	0.22403
15.02	0.09884	0.12923	0.16045	0.19695	0.23356
15.83	0.10250	0.13408	0.16631	0 20314	0.24044
17.03	0.10664	0.13747	0.17097	0 20728	0.24466
18.07	0.10895	0.14031	0.17400	0.20990	0.24782
18.98	0.11177	0.14276	0 17661	0.21228	0.25005
19.93	0.11348	0.14389	0.17798	0 21336	0.25158
24 91	0.11415	0 14452	0.17688	0.21188	0.24757
29 75	0.11025	0.13883	0.16992	0.20197	0.23556
35.22	0.10371	0.13051	0.15898	0.18906	0 21550
40.05	0.09751	0.12242	0.14947	0.17638	0 20440
45.31	0.09191	0.11530	0.14013	0.16580	0.18770
50.28	0.08726	0.10992	0.13370	0.15904	0 18501

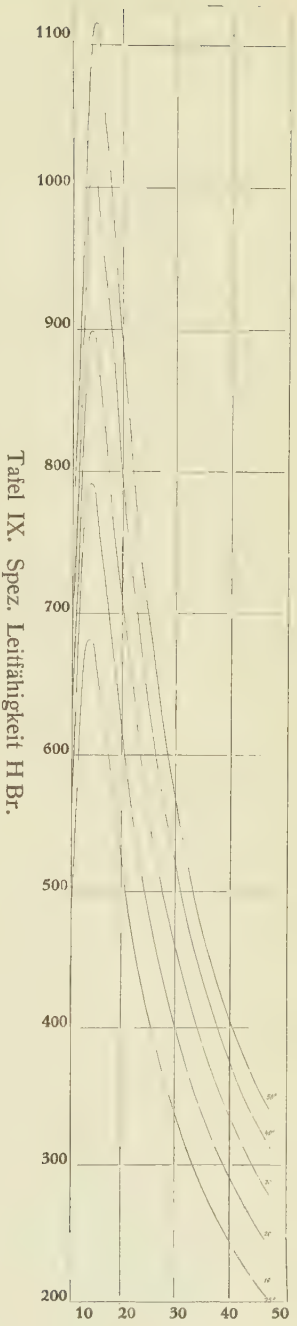
Literatur.

1. P. Debye u. E. Hückel: Physik. Ztschr. **24** (1923), 185 und 305; hier auch die ältere Literatur.
2. R. Fricke: Ztschr. f. Elektrochemie **28** (1922), 161.
3. P. Walden: Das Leitvermögen der Elektrolyte **III**, 108 (1924).
4. Becker: Lieb. Ann. **75** (1850), 98.
5. E. Becquerel: Ref: Pogg. Ann. **70** (1847), 254.
6. Hankel: Pogg. Ann. **69** (1846), 263.
7. W. Faber: Diss. Gießen 1925.
8. M. Born: Ztschr. f. Physik **1** (1920), 45.
9. W. Nernst: Verhandl. d. D. Physik. Ges. **11** (1909), 313; **12** (1910), 565.
10. M. Wien: Ann. Phys. **83** (1927), 327.
11. Horsford: Pogg. Ann. **70** (1847), 242.
12. L. Dede u. Th. Walter: Ztschr. anorg. Chem. **163** (1927), 185.
13. Tammann: Ztschr. anorg. Chem. **158** (1926), 1.
14. H. und W. Biltz: Uebungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie, 58.

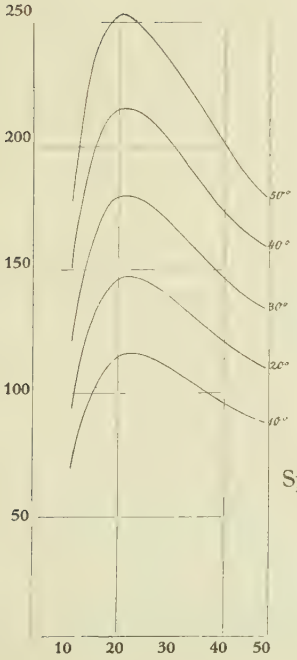
Lebenslauf.

Als Sohn des Lehrers Karl Nicolai wurde ich, Thilo Ludwig Nicolai, ev. Konfession, am 27. Februar 1905 in Sellnrod, Krs. Schotten, Hessen, geboren. Nach dreijährigem Volksschulbesuch bezog ich 1914 das Gymnasium zu Laubach, dem ich bis zur Oberprima 1922 angehörte. Da diese Anstalt Ostern 1922 aufgelöst wurde, trat ich in die Oberprima des Gymnasiums zu Gießen ein, wo ich Ostern 1923 das Zeugnis der Reife erhielt. Ab S.-S. 23 war ich an der Landesuniversität Gießen als Studierender der Naturwissenschaften immatrikuliert und widmete mich hauptsächlich dem Studium der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie, nebenbei beschäftigte ich mich noch mit Mineralogie, Botanik und Zoologie. Am 19. Februar 1925 bestand ich das anorganische Verbandsexamen, am 20. Dezember 1926 das Doktorandum einschl. Physikalischer Chemie. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. L. Dede fing ich im W.-S. 26/27 vorliegende Arbeit im Staatl. Hess. Institut für Quellenforschung zu Bad-Nauheim an und beendete sie Ende W.-S. 27/28. Vom 1. Februar 1928 bin ich als Assistent am Staatl. Hess. Institut für Quellenforschung tätig. Die mündliche Doktorprüfung habe ich am 17. Februar 1928 in Gießen bestanden. Meine Lehrer in Gießen waren: Becher, Brand, Dede, Elbs, Ehrhardt, Germak, König, Küster, Meigen, Reuning, Schaum, Uller.

Tafel VIII. Spez. Leitfähigkeit Li J.



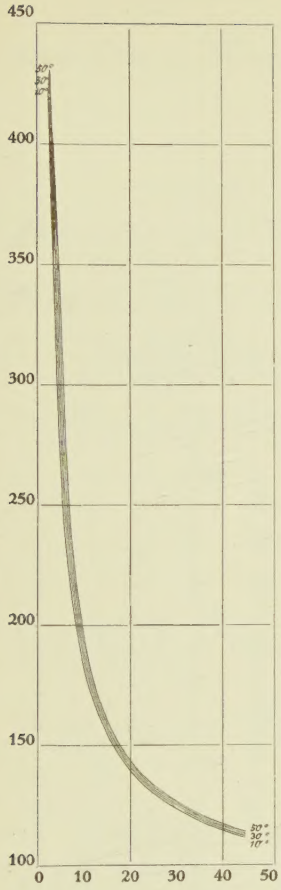
Tafel IX. Spez. Leitfähigkeit H Br.



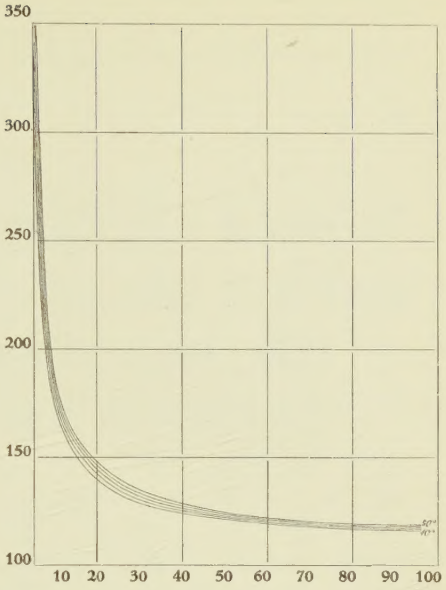
Tafel X.
Spez. Leitfähigkeit
$Mg\,Cl_2$.

Lebenslauf.

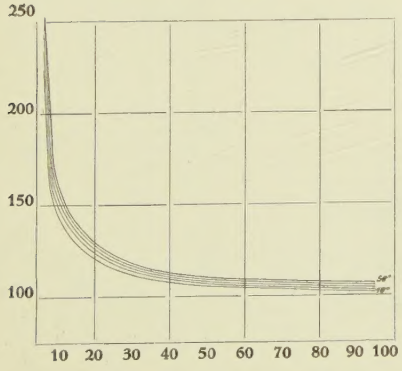
Als Sohn des Lehrers Karl Nicolai wurde ich, Thilo Ludwig Nicolai, ev. Konfession, am 27. Februar 1905 in Sellnrod, Krs. Schotten, Hessen, geboren. Nach dreijährigem Volksschulbesuch bezog ich 1914 das Gymnasium zu Laubach, dem ich bis zur Oberprima 1922 angehörte. Da diese Anstalt Ostern 1922 aufgelöst wurde, trat ich in die Oberprima des Gymnasiums zu Gießen ein, wo ich Ostern 1923 das Zeugnis der Reife erhielt. Ab S.-S. 23 war ich an der Landesuniversität Gießen als Studierender der Naturwissenschaften immatrikuliert und widmete mich hauptsächlich dem Studium der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie, nebenbei beschäftigte ich mich noch mit Mineralogie, Botanik und Zoologie. Am 19. Februar 1925 bestand ich das anorganische Verbandsexamen, am 20. Dezember 1926 das Doktorandum einschl. Physikalischer Chemie. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. L. Dede fing ich im W.-S. 26 27 vorliegende Arbeit im Staatl. Hess. Institut für Quellenforschung zu Bad-Nauheim an und beendete sie Ende W.-S. 27 28. Vom 1. Februar 1928 bin ich als Assistent am Staatl. Hess. Institut für Quellenforschung tätig. Die mündliche Doktorprüfung habe ich am 17. Februar 1928 in Gießen bestanden. Meine Lehrer in Gießen waren: Becher, Brand, Dede, Elbs, Ehrhardt, Germak, König, Küster, Meigen, Reuning, Schaum, Uller.



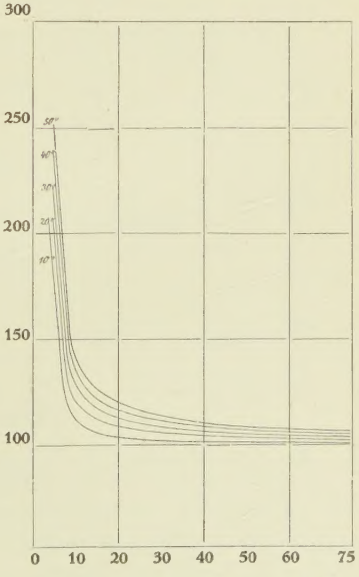
Tafel I. Innere Reibung Li Cl.



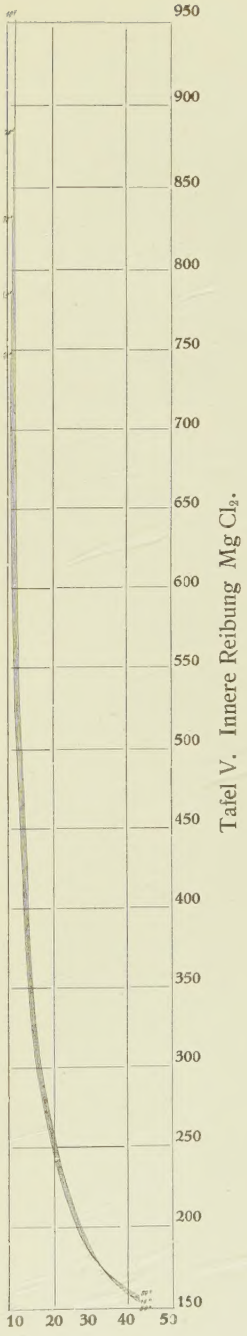
Tafel II. Innere Reibung Li Br.



Tafel III. Innere Reibung Li J.



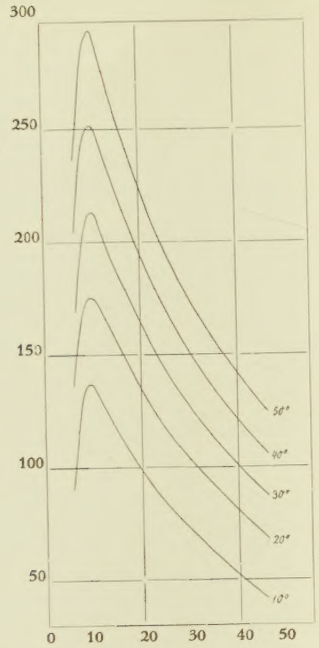
Tafel IV. Innere Reibung H Br.

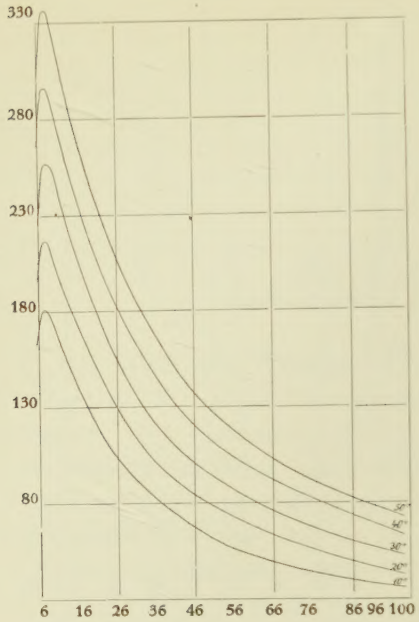


Tafel V. Innere Reibung $Mg Cl_2$.

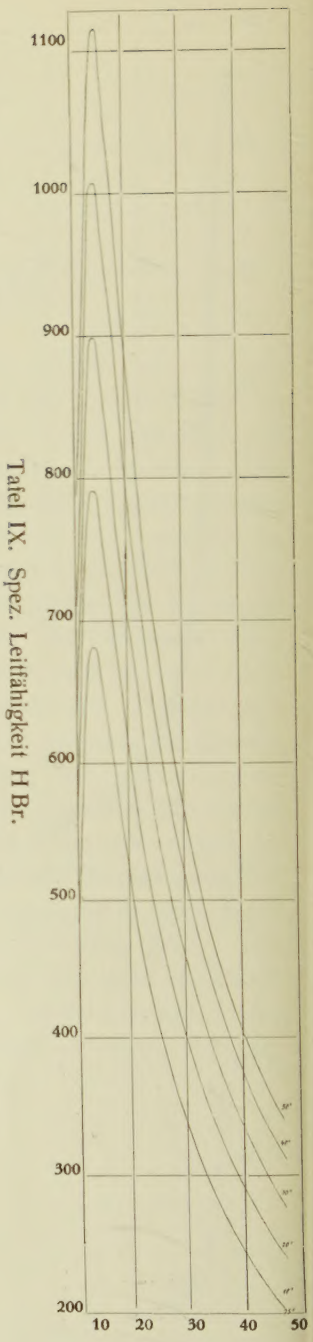
Spe

I.
higkeit

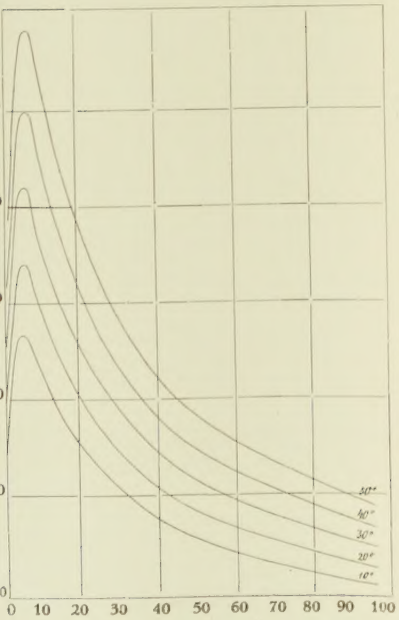




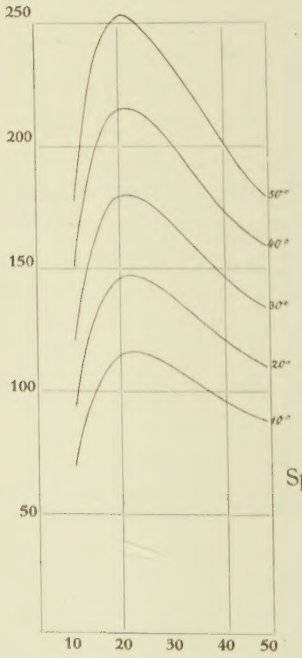
Tafel VIII. Spez. Leitfähigkeit Li J.



Tafel IX. Spez. Leitfähigkeit H Br.



Tafel VII. Spez. Leitfähigkeit Li Br.



Tafel X.
Spez. Leitfähigkeit
$Mg\,Cl_2$.